

BEST AVAILABLE COPY

SPIRANS AND THE USE THEREOF

Patent number: WO9940051

Publication date: 1999-08-12

Inventor: WEISSOERTEL FRANK (DE); SALBECK JOSEF (DE); SPREITZER HUBERT (DE)

Applicant: AVENTIS RES & TECH GMBH & CO (DE); WEISSOERTEL FRANK (DE); SALBECK JOSEF (DE); SPREITZER HUBERT (DE)

Classification:

- **international:** C07C13/72; C07C13/00; (IPC1-7): H01S3/0947; C07C13/72

- **European:** C07C13/72

Application number: WO1999EP00615 19990130

Priority number(s): DE19981004310 19980204

Also published as:



EP1053216 (A1)
DE19804310 (A1)
EP1053216 (B1)
CN1215025C (C)

Cited documents:



EP0676461
WO9710617

[Report a data error here](#)

Abstract of WO9940051

The invention relates to novel spirans of formula (I).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

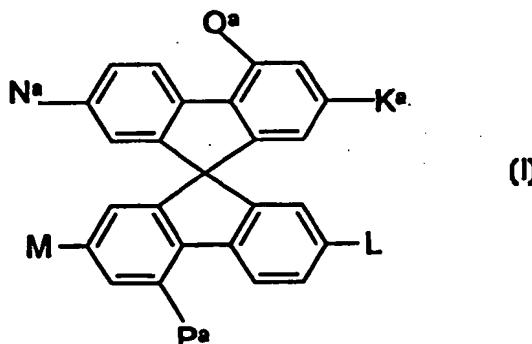


| | | |
|---|----|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/40051 |
| C07C 13/72 // H01S 3/0947 | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. August 1999 (12.08.99) |

| | |
|---|--|
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00615 | (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Januar 1999 (30.01.99) | |
| (30) Prioritätsdaten: 198 04 310.4 4. Februar 1998 (04.02.98) DE | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). | |
| (72) Erfinder; und | |
| (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEISSÖRTEL, Frank [DE/DE]; Königsteinerstrasse 68, D-65929 Frankfurt am Main (DE). SALBECK, Josef [DE/DE]; Am Flachsland 56, D-65779 Kelkheim (DE). SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Inselsbergstrasse 10, D-65929 Frankfurt am Main (DE). | |
| (74) Gemeinsamer Vertreter: AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG; Patent- und Lizenzabteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE). | |

(54) Title: SPIRANS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: SPIROVERBINDUNGEN UND DEREN VERWENDUNG



(57) Abstract

The invention relates to novel spirans of formula (I).

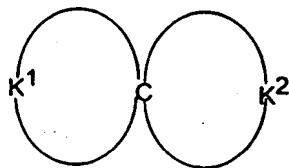
(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Spiroverbindungen der Formel (I).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

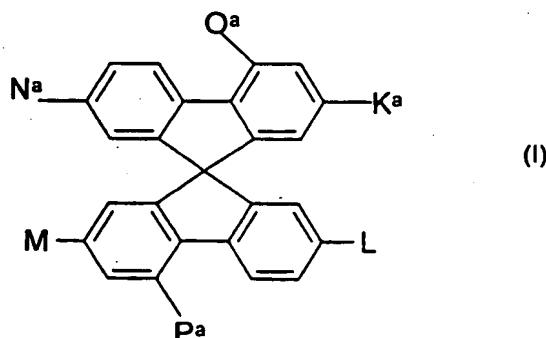
| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Beschreibung**Spiroverbindungen und deren Verwendung**5 **Spiroverbindungen der allgemeinen Formel**

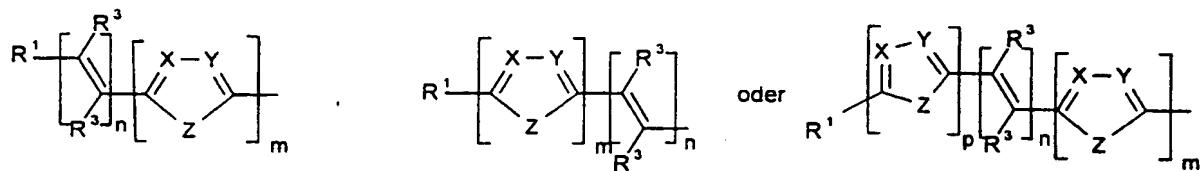
in der K^1 und K^2 unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten, haben
 10 beispielsweise als Elektrolumineszenzmaterialien (EP-A 0 676 461), als
 Ladungstransportschicht in photovoltaischen Zellen (WO-A 97/106 17), als
 Werkstoffe in der nichtlinearen Optik (EP-A 0 768 563) und als optische Aufheller
 (DE-A 196 45 063) Anwendung gefunden.

15 Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich bestimmte Spiroverbindungen, die
 mehr als ein Spirozentrum enthalten, in besonderer Weise zur Verwendung als
 Laserfarbstoffe für organische Feststofflaser eignen.

20 Gegenstand der Erfindung sind daher Spiroverbindungen der Formel (I),



wobei K^a , L , M , N^a , O^a , P^a unabhängig voneinander gleich oder verschieden,



sind;

5 wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

R³ H, C₁-C₂₂-Alkyl, CN, C₆-C₁₄-Aryl, C₄-C₁₅-Heteroaryl, C₅-C₂₀-Alkylaryl und C₅-C₂₀-Arylalkyl

10 m, n, p: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6;

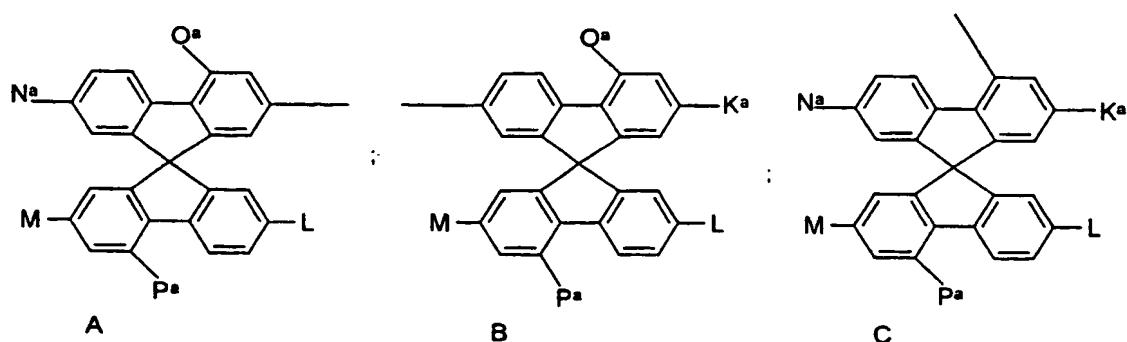
X, Y: CR, N

Z: O, S, NR, CR₂, -CH=CH-, -CH=N-, -CR²=CR²- oder -CR²=N-;

15 R: H, C₁-C₂₂-Alkyl (linear, verzweigt oder cyclisch), C₁-C₂₂-Alkoxy, CN, NR², COOR², CHO, SR², NO₂, OH, C₆-C₁₄-Aryl, wie Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 9-Anthryl, C₄-C₁₅-Heteroaryl,

vorzugsweise enthaltend ein, zwei oder drei N, O und/oder S Atome, besonders bevorzugt 2-Thienyl, 2-Furanyl, oder Aryloxy,

20 R¹: unabhängig voneinander, gleich oder verschieden R, A, B oder C , wobei



wobei mindestens ein, vorzugsweise 1 bis 10, Reste R^1 aus den Resten A, B oder C ausgewählt sind;

5 R^2 ist gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der auch ein oder mehrere, vorzugsweise ein, zwei oder drei, Heteroatome, vorzugsweise N, O und/oder S, enthalten kann,

ausgenommen Verbindungen der Formel (I) bei denen
10 bei O^a , P^a , M und L gleichzeitig R^1 ungleich A, B oder C ist
und zugleich bei K^a und N^a R^1 gleich A oder B bedeutet.
sowie Verbindungen der Formel (I) bei denen
15 bei O^a , K^a , M und P^a gleichzeitig R^1 ungleich A, B oder C ist
und zugleich bei N^a und L R^1 gleich A oder B bedeutet.

15 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

n, p : 0;
m : 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;
20 X, Y : CR;
Z : -CR=CR-; und
 R^1 : unabhängig voneinander gleich oder verschieden R, A, B oder C,
wobei mindestens ein Rest R^1 A, B oder C ist.
 R^3 : H, C_2 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl

25 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß bei K^a , L, M, N^a die Reste R^1 unabhängig voneinander gleich oder verschieden A, B oder C sind.

30 Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß O^a und P^a gleich H sind.

Ebenso ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß R¹ gleich oder verschieden A, B oder C ist.

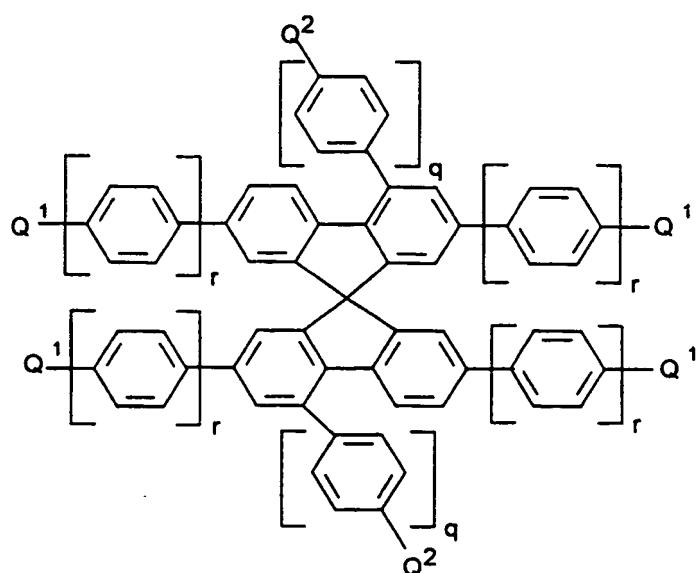
5 Ebenso besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß R¹ : R oder A ist, wobei mindestens ein R¹ gleich A ist.

Weiterhin ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß R¹ gleich A ist.

10 Bevorzugt beträgt die Anzahl der Gruppen A, B und/oder C 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10.

15 Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) O^a und P^a gleich H ist.

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche der Formel (II),

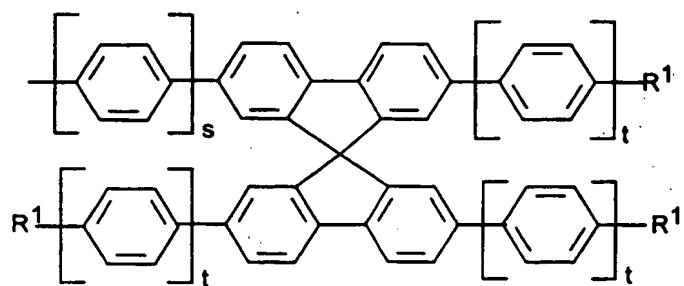


wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

5

q,r: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

Q¹, Q²: unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder



wobei

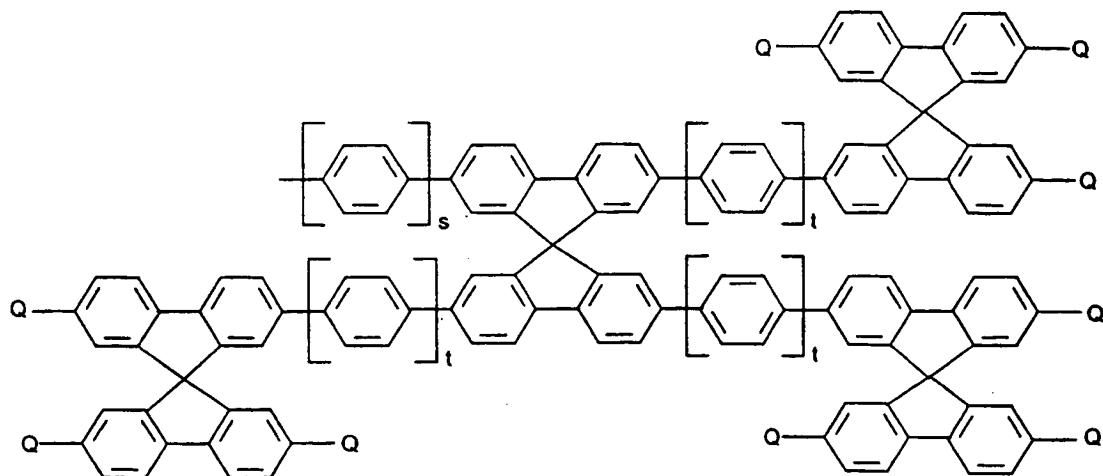
10 s,t: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 ist; und

R¹: unabhängig voneinander gleich oder verschieden R bzw. A, B oder C ist und mindestens ein Rest Q¹ oder Q² ungleich Wasserstoff ist.

15 Bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (II) sind dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

Q¹, Q²: unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder

6



wobei

5 s,t: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 ist; und
 Q: unabhängig voneinander gleich oder verschieden R oder Q¹ ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Spiroverbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber) beschrieben werden.

15 Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

20 Verbindungen der Formel (II) mit O^a = P^a = H werden beispielsweise ausgehend vom 9,9'-Spirobifluoren erhalten, dessen Synthese z.B. von R. G. Clarkson, M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 2881, beschrieben ist.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) mit $K^a = L = M = N^a, O^a = P^a = H$ kann beispielsweise ausgehend von einer Tetrahalogenierung in den Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens und anschließender Substitutionsreaktion erfolgen (siehe z.B. US 5,026,894) oder über eine Tetraacetylierung der Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens mit anschließender C-C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen oder Heterocyclenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen erfolgen.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) mit $K^a = M = P^a = O^a = H$ und $N^a = L$ kann beispielsweise analog zu denen der Formel IIIa erfolgen, wobei die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung so gewählt werden, daß die Positionen 2,2' bzw. 7,7' funktionalisiert werden (siehe z.B. J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 72 (1959) 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 94 (1978) 306 und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1202).

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIc) kann beispielsweise über eine Dibromierung in 2,2'-Stellung und anschließender Diacetylierung in 7,7'-Stellung des 9,9'-Spirobifluorens und anschließende Umsetzung analog zu der der Verbindungen IIIa erfolgen.

Verbindungen der Formeln (IIIe)-(IIIf) sind beispielsweise durch Wahl geeignet substituierter Ausgangsverbindungen beim Aufbau des Spirobifluorens herstellbar, z.B. kann 2,7-Dibromspirobifluoren aus 2,7-Dibromfluoren und 2,7-Dicarbethoxy-9,9-spirobifluoren durch Einsatz von 2,7-Dicarbethoxyfluorenon aufgebaut werden. Die freien 2,7'-Positionen des Spirobifluorens können dann unabhängig weiter substituiert werden.

Für die Synthese der Gruppen K^a, L, M, N^a , sei beispielsweise verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Phenylengruppen;

DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen;
DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen;
DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki in Synthetic Communications 11 (1981) 513 bis 519, DE-A-3 930 663, M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987), 5 5093; G. W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II (1989) 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 204 (1991) 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von 10 Aromaten und Heteroaromaten;

10 Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

15 Für weitere Varianten sei auch auf die Anwendungsbeispiele verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich als Laserfarbstoffe.

20 Ein Laser ist eine lichtverstärkende Vorrichtung, die zur Erzeugung hochintensiver kohänter monochromatischer Lichtstrahlung fähig ist, welche in einem gut parallelisierten Strahl konzentriert ist, der gemeinhin als Laserstrahl bezeichnet wird. Ein typischer Laser umfaßt einen optischen Resonator mit einem laseraktiven Material, d.h. einem Lasermedium, welches ein Feststoff, eine Flüssigkeit oder ein 25 Gas sein kann. Beim Betrieb des Lasers werden die Atome oder Moleküle des Lasermediums angeregt, bis sie Laserstrahlung aussenden, d.h. bis sie Photonen oder Lichtquanten abgeben. Zur Anregung der Atome oder Moleküle in den Laserstrahlung abgegebenen Zustand, d.h. zum Pumpen, werden sie einem Beschuß mit Elektronen oder Photonen ausgesetzt. Bei Photonenabgabe können 30 solche Photonen die verfrühte Abgabe ähnlicher Photonen durch andere Moleküle auslösen, und zusammen bilden diese den Laserstrahl. Laser finden eine Vielfalt

von Verwendungen in so verschiedenen Gebieten wie Bohren, Spektroskopie, Schweißen, Schneiden, Nachrichtenübertragung, Analysenverfahren, Chirurgie und Fotochemie.

5 Üblicherweise kann ein Laser nur in einem kleinen Bereich des sichtbaren Spektrums arbeiten, da er vom verwendeten Lasermedium abhängt. Dies gilt insbesondere, weil die bei einem spezifischen Energieübergang in einem gegebenen Lasermedium ausgesendeten Wellenlängen nur über einen sehr geringen Bereich des sichtbaren Spektrums einstellbar sind. Es ist daher notwendig, 10. eine Vielfalt verschiedener Lasermedien zur Verfügung zu stellen, um Laser zum Arbeiten über den gesamten sichtbaren Spektralbereich zu befähigen.

15. Die vorliegende Erfindung eignet sich zum Betrieb eines Farbstofflasers, der eine Pump-Lichtquelle umfaßt, welche die Fähigkeit zur Anregung eines Farbstoffes zur Aussendung von Laserstrahlung aufweist.

20. Weiterhin eignet sich die vorliegende Erfindung zur Aussendung von Laserstrahlung bei verschiedenen Wellenlängen, indem ein Lasermedium einer geeigneten Pump-Lichtquelle ausgesetzt wird, das einen organischen Laser-Farbstoff gemäß dieser Erfindung beinhaltet, um das Lasermedium zur Emission von Strahlung anzuregen.

25. Einzelheiten zur Verwendung der erfindungsgemäßen Anmeldung finden sich auch in der europäischen Patentanmeldung mit dem Titel "Organic Solid State Light Sources With Narrow Band Width Emission" vom 04.02.1998 (Anmelder Hoechst Research and Technology GmbH & Co. KG), auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Sie gilt durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise Verwendung finden als:

30

- a) Elektrolumineszenzmaterialien (siehe z.B. EP-A 0 676 461)

10

- b) Ladungstransportschicht in photovoltaischen Zellen (siehe z.B. WO-A 97/106 17) oder Strahlendetektoren (siehe z.B. DE-A 196 46 411 oder PCT/EP97/0605).
- c) als Werkstoffe in der nichtlinearen Optik (siehe z.B. EP-A 0 768 563)
- 5 d) als optische Aufheller (siehe z.B. DE-A 196 45 063).

Auf die zitierten Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen, sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

10 Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einzuschränken.

Beispiele:

15 **A Synthesen:**

A 1 Vorstufen:

A 1.1 Synthese von 9,9'-Spirobifluoren-2-boronsäure:

20 (a) 2-Brom-9-(biphenyl-2-yl)-fluoren-9-ol
2.34 g Magnesiumspäne sowie einige Kristalle Iod wurden in einem mit einem Heizfön ausgeheizten und mit N₂ überlagerten 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt. Nachdem ca. 20 ml trockenes THF zugegeben waren, tropfte man zunächst möglichst schnell ca. 5 ml von 22.5 g
25 2-Brombiphenyl zu und erhitzte an der Eintropfstelle. Nach dem Anspringen der Reaktion gab man den Rest des 2-Brombiphenyls so zu, daß das Reaktionsgemisch von selbst siedete. Anschließend wurden noch etwa 180 ml THF zugegeben, bevor 2 h refluxiert wurde. Die heiße, klare Grignard-Lösung wurde in einen 1000-ml-
Vierhalskolben von nicht umgesetztem Mg abdekantiert. Man kühlte auf 0°C ab und
30 tropfte innerhalb von 20 min eine Lösung von 25.0 g 2-Bromfluoren-9-on in 290 ml THF zu. Nachdem das Eisbad entfernt worden war, rührte man bei Raumtemperatur

die gelbe Suspension eine Stunde und danach 2 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wurde der ausgefallene weiße Feststoff abgesaugt, gewaschen und in einer Mischung aus 180 ml Eiswasser und ca. 5 ml konz. HCl hydrolysiert. Man extrahierte mit ca. 300 ml CHCl_3 . Nach Vereinigung der organischen Phasen 5 extrahierte man zweimal mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und anschließend mit Wasser. Nach dem Trocknen und Abziehen des Lösemittels wurde durch Umfällen aus Methylenechlorid/Hexan weiter gereinigt. Man erhielt das Produkt als weißes, kristallines Pulver.

Ausbeute: 28.8 g (72 %).

10 Schmelzpunkt: 169 - 170°C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d-DMSO): δ = 8.41 - 8.39 (pdd, 1H), 7.56 - 7.51 (ptd, 1H), 7.38 - 7.26 (m, 3H), 7.22 - 7.17 (m, 3H), 7.14 - 7.13 (pd, 1H), 7.09 - 7.06 (m, 1H), 6.86 - 6.82 (m, 1H), 6.78 - 6.76 (pdd, 1H), 6.65 - 6.57 (pd, 2H), 6.23 (s, 1H), 5.95, 5.79 (2 x s, 2H).

15

(b) 2-Brom-9,9'-spirobifluoren

47.0 g 2-Brom-9-(biphenyl-2-yl)-fluoren-9-ol wurden in 114 ml 99.8 %-igem Essigsäure unter Zugabe von 1.5 ml konz. HCl 2.5 h refluxiert.

Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach 20 dem Trocknen erhielt man das Produkt als weißes, kristallines Pulver.

Ausbeute: 44.4 g (99%).

Schmelzpunkt: 183°C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (dd, 2 H), 7.81 (dd, 1 H), 7.70 (d, 1 H), 7.49 (dd, 1 H), 7.37 (m, 3 H), 7.12 (m, 3 H), 6.85 (d, 1 H), 6.72 (m, 3 H).

25

(c) Synthese von 9,9'-Spirobifluoren-2-boronsäure

1.84 g Magnesiumspäne sowie einige Kristalle Iod wurden in einem ausgeheizten und mit N_2 überlagerten 2000-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt. Man tropfte zunächst möglichst schnell ca. 25 ml einer Lösung von 30.0 g 30 2-Brom-9,9'-spirobifluoren in 120 ml trockenem THF zu und erhitzte an der Eintropfstelle. Nach dem Anspringen der Reaktion gab man den Rest Eduktlösung

so zu, daß das Reaktionsgemisch von selbst siedet. Anschließend wurden noch ca. 1100 ml THF zugegeben, bevor 2 h refluxiert wurde. Die auf Raumtemperatur abgekühlte, klare Grignard-Lösung wurde unter N₂ in einem 2000-ml-Vierhalskolben zu einer Mischung aus 8.68 g frisch destilliertem Borsäuretrimethylester in ca. 100 ml THF innerhalb 4 h so zugetropft, daß die Innentemperatur zwischen -70 und -75°C lag. Danach wurde der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zur weißen Suspension wurden 100 g Eiswasser / 3 ml 95 - 97 %-ige H₂SO₄ gegeben. Es wurde vom nicht gelösten, anorganischen Niederschlag abgesaugt, nachgewaschen und die Mutterlauge zweimal mit wäßriger NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung in der Wärme je zweimal mit Hexan und Acetonitril ausgerührt. Nach Trocknung erhielt man das Produkt als weißes Pulver.

Ausbeute: 21 g (77%).

1H-NMR (400 MHz, d-DMSO): δ = 8.03 - 8.01 (pdd, 2H), 7.99 - 7.97 (pdd, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.88 - 7.86 (pdd, 1H), 7.42 - 7.38 (m, 3H), 7.16 - 7.11 (m, 3H), 7.08 (ps, 1H), 6.60 - 6.59 (m, 3H).

A 1.2 Synthese 2,2',7,7'-Tetrabromspiro-9,9'-bifluoren:
Diese Verbindung wurde analog der Vorschrift in EP-A 676461 dargestellt.

A 1.3 Synthese von 2-Brom-2',7,7'-triod-9,9'-spirobifluoren
In einem 250 ml Vierhalskolben mit Steigrohr und Tropftrichter wurde zu einer stark gerührten Lösung von 6.20 g 2-Brom-9,9'-spirobifluoren und 8.03 g Iod in 35 ml CHCl₃ unter N₂ innerhalb 1.2 h eine Suspension von 14.6 g Bis-(trifluoracetoxy)iodbenzol in 70 ml CHCl₃ getropft, wobei die Innentemperatur während der Zugabe 0 – 5 °C betrug. Man ließ noch eine Stunde bei 5 – 10 °C röhren und danach über Nacht bei Raumtemperatur. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt. Zu diesem gab man ca. 500 ml CHCl₃ und rührte die Suspension in einer mit NaHCO₃ alkalisch gemachten

wäßrigen Na_2SO_3 -Lösung. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese mit Wasser ausgeschüttelt und bis zur Trockene eingeengt.

Die rot gefärbte Mutterlauge wurde hintereinander mit einer wäßrigen Lösung von Na_2SO_3 und NaHCO_3 ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und bis zur Trockene eingeengt.

Laut DC waren beide Fraktionen identisch. Diese versetzte man mit ca. 200 ml Aceton und ließ eine Stunde kräftig röhren. Nach Absaugen und Trocknen erhielt man das Produkt 2-Brom-2',7,7'-triod-9,9'-spirobifluoren als weißes Pulver. Ausbeute: 9.1 g (75%).

10 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75 - 7.72$ (pdt, 3H), 7.68 – 7.66 (pd, 1H), 7.57 – 7.52 (m, 4H), 7.00 (pt, 3H), 6.81 – 6.80 (pd, 1H).

A 1.4 Synthese von 2',7,7'-Tri-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-boronsäure

15 (a) Synthese von 2-Brom-2',7,7'-triod-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren: 5.00 g 2-Brom-2',7,7'-triod-9,9'-spirobifluoren, 7.70 g 9,9'-Spirobifluoren-2-boronsäure und 5.89 g K_2CO_3 sowie 25 ml Toluol, 30 ml Wasser und 60 ml THF wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und zur Befreiung von Sauerstoff 45 min unter N_2 bei ca. 60 °C gerührt. Anschließend gab man 370 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zu und ließ 48 h refluxieren.

20 Nachdem das Reaktionsgemisch durch einen Faltenfilter filtriert worden war, gab man zum gelb gefärbten Filtrat 100 mg KCN und erhitzte unter Zugabe einiger Tropfen konz. wäßriger NaHCO_3 -Lösung für eine Stunde bei ca. 70°C. Die Phasen wurden getrennt, wobei die wäßrige noch mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, bis zur Trockene eingeengt und getrocknet.

25 Das Rohprodukt wurde mit Hexan/ CH_2Cl_2 = 2 : 1 als Eluens über Kieselgel gesäult.

Nach Absaugen und Trocknen erhält man das Produkt als weißes Pulver.

Ausbeute: 5.05 g (58%)

30 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.83 - 7.80$ (pd, 6H), 7.77 – 7.75 (m, 3H), 7.71 – 7.65 (m, 6H), 7.63 – 7.61 (pd, 1H), 7.43 – 7.41 (dd, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 15 H), 7.08

– 7.03 (m, 9H), 6.85 – 6.82 (m, 4H), 6.77 – 6.76 (pd, 2H), 6.73 – 6.72 (pd, 1H), 6.71 – 6.67 (m, 6H), 6.65 – 6.63 (pd, 3H).

5 (b) Synthese von 2',7,7'-Tri-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluorenyl-2-
boronsäure

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Septum tropfte man unter N₂ bei –74°C zu einer klaren Lösung von 2.00 g 2-Brom-2',7,7'-tri-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren in 40 ml abs. THF langsam 2.8 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan innerhalb 30 Minuten zu, wobei sich das Reaktionsgemisch gelb färbte. Man ließ auf –10°C erwärmen (Grünfärbung der Lösung), kühlte wieder auf –74°C ab und gab zu der grün bleibenden klaren Lösung 620 mg Borsäuretrimethylester innerhalb 10 min zu. Danach rührte der Ansatz bei Raumtemperatur über das Wochenende (Gelbfärbung der Lösung).

10 Nachdem zum gelben Reaktionsgemisch 60 ml Wasser gegeben worden waren, extrahierte man dreimal mit jeweils 30 ml CHCl₃ und die vereinigten organischen Phasen mit 30 ml Wasser. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösemittel abgezogen und über Kieselgel mit CH₂Cl₂/Hexan = 1 : 1 als Eluens gesäult, zunehmend polarer werdend (2 : 1, 3 : 1, reines CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/MeOH, reines MeOH). Das Produkt wurde anschließend in einem Gemisch aus 50 ml Acetonitril und 25 ml Wasser bei ca. 50 °C für 30 Minuten ausgerührt. Nach Absaugen und Trocknen erhielt man das Produkt als weißes Pulver. Ausbeute: 1.03 g (55%).

15 Da die Boronsäure ein Gemisch aus Boronsäure und verschiedenen Anhydriden darstellte, war die Interpretation des NMR-Spektrums nicht möglich. Eine kleine Probe wurde nach Verestern mit Ethylenglycol massenspektroskopisch nachgewiesen:

20 MS (FD, 8 kV): *m/z* (%) = 1259.9 (100) [M⁺ – B(OCH₂)₂].

25 A 1.5 Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis-(4-iodphenyl)-9,9'-spirobifluoren

In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 6.00 g 2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-

spirobifluoren (Dargestellt nach EP-A 676461) in 100 ml CHCl_3 4.94 g Iod und 9.67 g Bis-(trifluoracetoxy)iodbenzol gegeben.

Nach 30 Minuten Röhren, wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit CHCl_3 gewaschen, getrocknet und dreimal aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt das

5 Produkt 2,2',7,7'-Tetra-(4-iodphenyl)-9,9'-spirobifluoren als weißes Pulver.

Ausbeute: 2.8 g (26%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.95 - 7.93$ (pd, 1H), 7.63 – 7.59 (m, 3H), 7.18 – 7.15 (m, 2H), 6.94 – 6.93 (pd, 1H).

A 2 Erfindungsgemäße Verbindungen

A 2.1 Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren

967 mg 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren, 2.42 g 9,9'-Spirobifluoren-2-

5 boronsäure und 1.86 g K_2CO_3 sowie 10 ml Toluol, 15 ml Wasser und 25 ml abs. THF wurden in einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer vorgelegt und zur Befreiung von Sauerstoff 45 min unter N_2 bei ca. 60°C gerührt. Anschließend gab man den Katalysator zu und refluxierte bei 75°C Innentemperatur für insgesamt 46.5 h. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde abgesaugt und 10 der Niederschlag in ca. 30 ml $CHCl_3$ gelöst, die Lösung mit 10 ml konz. wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung versetzt und eine Lösung von ca. 400 mg KCN in 50 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurde eine Stunde refluxiert. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wurde zweimal in Dioxan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt als 15 weißes Pulver.

Ausbeute: 1.60 g (67%)

Schmelzpunkt (DSC): 449°C ($T_g = 273^\circ C$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.82 - 7.80$ (pd, 2H), 7.75 - 7.73 (pd, 1H), 7.66 - 7.64 (pq, 2H), 7.35 - 7.26 (m, 5H), 7.07 - 7.02 (m, 3H), 6.83 (pd, 1H), 6.78 - 6.77 (pd, 1H), 6.68 - 6.66 (pd, 2H), 6.64 - 6.62 (pd, 1H).

A 2.2 Synthese von 2,2',7,7'-Tetra-[4-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl]-9,9'-spirobifluoren

1.40 g 2,2',7,7'-Tetrakis-(4-iodphenyl)-9,9'-spirobifluoren, 1.98 g 9,9'-Spirobifluoren-25 2-boronsäure und 1.52 g K_2CO_3 sowie 20 ml Toluol, 15 ml Wasser und 25 ml THF wurden in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer vorgelegt und zur Befreiung von Sauerstoff 45 Minuten unter N_2 bei ca. 60°C gerührt. Anschließend gab man 70 mg $Pd(PPh_3)_4$ zu und refluxierte für 48 Stunden. Der Verlauf der Reaktion wurde via DC kontrolliert.

30 Die Reaktionsmischung wurde etwas eingeengt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in einem Gemisch aus 30 ml $CHCl_3$ und 700

mg KCN in 30 ml H₂O unter Zugabe einiger Tropfen konz. wäßriger NaHCO₃-Lösung für 2.5 h refluxiert. Anschließend wurde in 50 ml Hexan für 45 Minuten refluxiert, abgesaugt, nachgewaschen und getrocknet. Schließlich wurde noch zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt als weißes Pulver.

5 Ausbeute: 1.28 g (55%)

Schmelzpunkt (DSC): 448 °C (T_g = 272 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 – 7.81 (m, 5H), 7.55 – 7.51 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 7H), 7.10 – 7.05 (m, 3H), 6.91 (pd, 1H), 6.85 (pd, 1H), 6.74 – 6.69 (m, 3H).

10 A 2.3 Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis-[(2',7,7'-tri-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-9,9'-spirobifluoren

75.0 mg 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren, 690 mg 2',7,7'-Tri-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-boronsäure und 145 mg K₂CO₃ sowie 4 ml Toluol, 6 ml Wasser und 10 ml THF wurden in einem 100-ml-Zweihalskolben mit 15 Rückflußkühler vorgelegt und zur Befreiung von Sauerstoff 45 Minuten unter N₂ bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man 2.1 mg Pd(PPh₃)₄ zu und ließ bei 75 °C Innentemperatur für insgesamt 140 Stunden refluxieren.

Zur zweiphasigen Reaktionsmischung gab man eine Lösung von 60 mg KCN in 30 ml H₂O zu und erhielt für 1 h bei ca. 50 °C. Nach Abtrennung der organischen 20 Phase wurde diese mit 100 ml MeOH gefällt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt, getrocknet und über Kieselgel mit Hexan/CH₂Cl₂ = 1 : 1 als Laufmittel gesäult. Das Produkt wurde als weißes Pulver nach zweimaliger Umkristallisation in Dioxan erhalten.

25 Ausbeute: 200 mg (31%).

Da das komplexe H-NMR keine genaue Strukturbestimmung zuließ, wurde die Verbindung via hochauflöster Masse analysiert.

MS (MALDI-TOF): m/z = 5346.63 [M⁺]. Theoretischer Wert: 5346.65

B Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Emissionsvorrichtungen

Von den Verbindungen A 2.1 bis A 2.3 wurden dünne (100 nm) amorphe Filme erzeugt. Dies geschah durch Spin-Coating von Lösungen der jeweiligen 5 Verbindungen in Chlorbenzol. Dazu wurden die Verbindungen zunächst vollständig gelöst (10 mg/ml; die Lösungen wurden erzeugt, indem die Verbindungen für ca. 15 Stunden bei 50°C unter N₂ gerührt wurden) und anschließend bei geeigneten Umdrehungsgeschwindigkeiten aufgeschleudert.

10 Dabei wurde bei allen drei Verbindungen brillante blaue Photolumineszenz mit extrem hoher Effizienz erhalten. Diese Verbindungen weisen nach unserem Wissen die höchsten jemals berichteten PL-Effizienzen im festen, unverdünnten Zustand auf:

| Verbindung | $\lambda_{PL-film}$ [nm] | $\Phi_{PL-film}$ [%] |
|------------|--------------------------|----------------------|
| A 2.1 | 403, 425 | >90 |
| A 2.2 | 414, 435 | >90 |
| A 2.3 | 425, 447 | >90 |

15 Des Weiteren wurden mit den Verbindungen Experimente hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Laserfarbstoffe (amplified spontaneous emission = ASE; verstärkte spontane Emission) gemacht. Dazu wurden die erzeugten Filme optisch gepumpt (gepulster Stickstofflaser; 20 Anregung bei 337 nm) und die Linienverengung in Abhängigkeit von der Anregungsintensität verfolgt. Hier ergaben sich folgende Ergebnisse. Diese Ergebnisse wurde verglichen mit denjenigen von zwei nicht erfindungsgemäßen Verbindungen.

| Verbindung | Beginn deutlicher Linienverengung [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$] | Linienbreite der Emission bei halber maximaler Höhe [nm] ³⁾ |
|--------------------------|--|--|
| A 2.1 | 2 | 3.5 |
| A 2.2 | 2 | 3.1 |
| A 2.3 | 1.3 | 2.3 |
| Spiro-6-PP ¹⁾ | 4 | 8 |
| Spiro-4-PP ²⁾ | 30 | 46 |

¹⁾ 2,2',7,7'-Tetrakis(4-biphenyl)-9,9'-spirobifluoren;

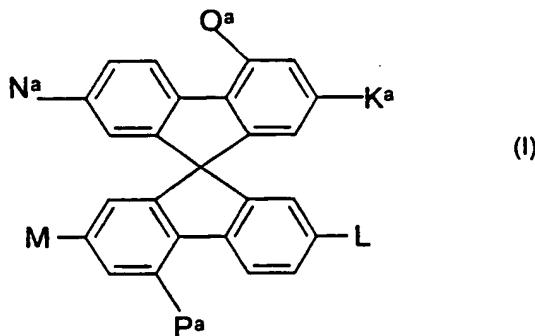
²⁾ 2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-spirobifluoren.

5 ³⁾ Anregungsintensität: 10 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$

Diese Messungen belegen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen bei extrem niedrigen Anregungsenergien bereits das Phänomen der ASE zeigen. Dies prädestiniert die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Verwendung in optisch 10 gepumpten Lasern. Elektrisch gepumpte organische Laser sind derzeit noch nicht verfügbar; sollten diese jedoch entwickelt werden, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen wegen ihrer extrem hohen PL-Effizienz im festen - unverdünnten - Zustand und ihrer hohen Thermostabilität bestens dafür geeignet.

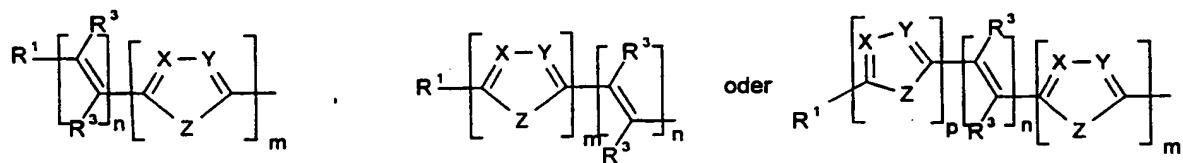
Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (I)



5

wobei K^a , L , M , N^a , O^a , P^a unabhängig voneinander gleich oder verschieden,



10 sind;

wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

R^3 H, C_1 - C_{22} -Alkyl, CN, C_6 - C_{14} -Aryl, C_4 - C_{15} -Heteroaryl, C_5 - C_{20} -Alkylaryl und C_5 - C_{20} -Arylalkyl

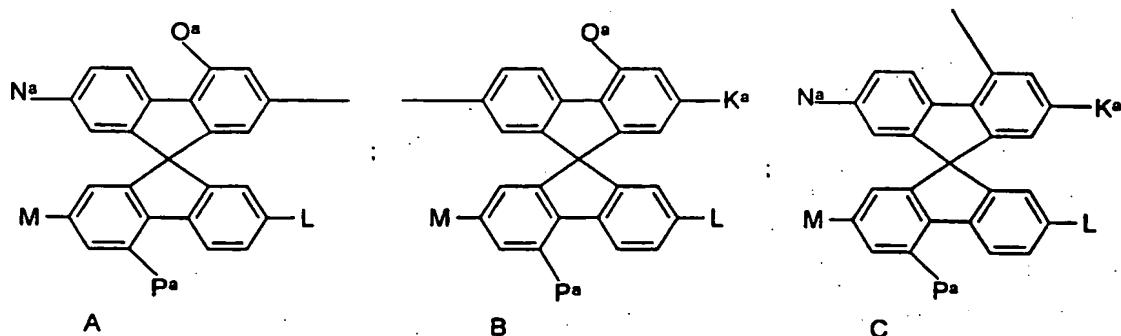
15 m , n , p : unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6;

X , Y : CR, N

Z : O, S, NR, CR_2 , $-CH=CH-$, $-CH=N-$, $-CR^2=CR^2-$ oder $-CR^2=N-$;

R : H, C_1 - C_{22} -Alkyl (linear, verzweigt oder cyclisch), C_1 - C_{22} -Alkoxy, CN, NR^2 , $COOR^2$, CHO, SR^2 , NO_2 , OH, C_6 - C_{14} -Aryl, wie Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 9-Anthryl, C_4 - C_{15} -Heteroaryl oder Aryloxy,

R¹: unabhängig voneinander, gleich oder verschieden R, A, B oder C ,
wobei



5 wobei mindestens ein Rest R^1 : A, B oder C ist;

R^2 ist gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der auch ein oder mehrere Heteroatome, enthalten kann.

10 ausgenommen Verbindungen der Formel (I) bei denen

bei O^a , P^a , M und L gleichzeitig R^1 ungleich A , B oder C ist und zugleich bei K^a und N^a R^1 gleich A oder B bedeutet.

sowie Verbindungen der Formel (I) bei denen

bei O^a , K^a , M und P^a gleichzeitig R^1 ungleich A , B oder C ist
und zugleich bei N^a und L R^1 gleich A oder B bedeutet

¹⁵ und zugleich bei N^a und L R^1 gleich A oder B bedeutet

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

n, p : 0;

20 m : 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6:

X, Y : CR;

Z : -CR≡CR- und

R¹ : unabhängig voneinander gleich oder verschieden R bzw. A, B oder C, wobei mindestens ein R¹: A, B oder C ist.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I für K^a, L, M, N^a: R¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden A, B oder C ist.

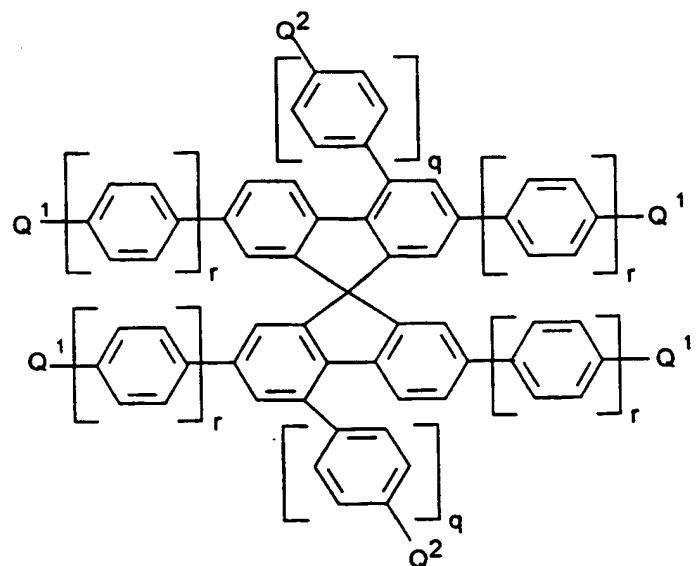
5 4. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) O^a und P^a gleich H ist.

5 5. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) R¹ gleich oder verschieden A, B oder C ist.

10 6. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R¹: R oder A ist, wobei mindestens ein R¹ gleich A ist.

15 7. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ gleich A ist.

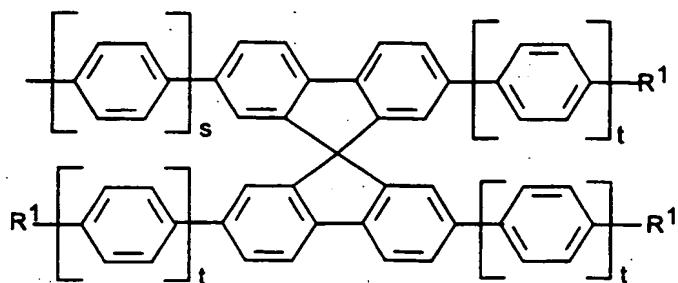
8. Verbindungen der Formel (II)



wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

q, r : unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

Q¹, Q²: unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder



5

wobei

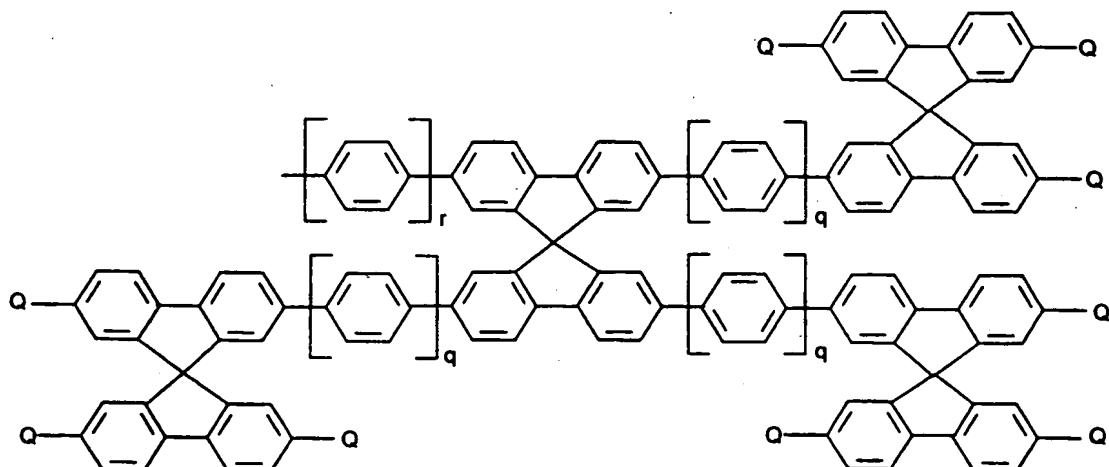
s, t: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 ist; und

10 R¹: unabhängig voneinander gleich oder verschieden R bzw. A, B oder C ist.

9. Verbindungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

15

Q¹, Q²: unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder



wobei

s,tr: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder
4 ist; und

Q : unabhängig voneinander gleich oder verschieden R oder Q¹ ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C13/72 //H01S3/0947

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application ----- | |
| A | WO 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application ----- | |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 1999

Date of mailing of the international search report

07/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/00615

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| EP 0676461 | A 11-10-1995 | DE 4411969 A | | 19-10-1995 |
| | | DE 4442063 A | | 30-05-1996 |
| | | DE 4446818 A | | 04-07-1996 |
| | | CN 1112951 A | | 06-12-1995 |
| | | JP 7278537 A | | 24-10-1995 |
| | | US 5840217 A | | 24-11-1998 |
| WO 9710617 | A 20-03-1997 | DE 19533850 A | | 27-03-1997 |
| | | AU 6988596 A | | 01-04-1997 |
| | | CN 1196138 A | | 14-10-1998 |
| | | EP 0850492 A | | 01-07-1998 |
| | | US 5885368 A | | 23-03-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00615

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C13/72 //H01S3/0947

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| A | EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11. Oktober 1995 in der Anmeldung erwähnt | |
| A | WO 97 10617 A (HOECHST AG) 20. März 1997 in der Anmeldung erwähnt | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^b Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00615

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|
| EP 0676461 A | 11-10-1995 | DE | 4411969 A | 19-10-1995 |
| | | DE | 4442063 A | 30-05-1996 |
| | | DE | 4446818 A | 04-07-1996 |
| | | CN | 1112951 A | 06-12-1995 |
| | | JP | 7278537 A | 24-10-1995 |
| | | US | 5840217 A | 24-11-1998 |
| ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| WO 9710617 A | 20-03-1997 | DE | 19533850 A | 27-03-1997 |
| | | AU | 6988596 A | 01-04-1997 |
| | | CN | 1196138 A | 14-10-1998 |
| | | EP | 0850492 A | 01-07-1998 |
| | | US | 5885368 A | 23-03-1999 |
| ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)